

MicroPatent[®] Family Lookup

| Stage 1 Patent Family - "Complex" | | | | Priorities and Applications | | | |
|-----------------------------------|-----------------|----|------------------|-----------------------------|--------------------------------|----|------------------------------|
| CC | Document Number | KD | Publication Date | CC | Application or Priority Number | KD | Application or Priority Date |
| <input type="checkbox"/> | AU 472592 | B2 | 19760527 | AU | 5418173 | A | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | AU 5418173 | A | 19741010 | AU | 5418173 | D | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | BE 797835 | A2 | 19731005 | BE | 7000433 | A | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | CA 1005070 | A1 | 19770208 | CA | 167902 | A | 19730403 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | CH 590333 | A5 | 19770815 | CH | 487973 | A | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | DE 2316456 | A1 | 19731011 | DE | 2316456 | A | 19730403 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | DE 2316456 | C2 | 19831229 | DE | 2316456 | A | 19730403 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | FR 2179162 | A1 | 19731116 | FR | 7312294 | A | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | FR 2179162 | B1 | 19771230 | FR | 7312294 | A | 19730405 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | GB 1392851 | A | 19750430 | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | IT 1048117 | B | 19801120 | IT | 2267373 | A | 19730406 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | JP 1097091 | C | 19820514 | JP | 3941273 | A | 19730406 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | JP 1166293 | C | 19830908 | JP | 5162081 | A | 19810406 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | JP 1166294 | C | 19830908 | JP | 5162181 | A | 19810406 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| <input type="checkbox"/> | JP 49007207 | A | 19740122 | JP | 3941273 | A | 19730406 |
| | | | | GB | 1580772 | A | 19720406 |
| | | | | JP | 3941273 | A | 19730406 |

| | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> JP 56041630 B 19810929 | GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> JP 56161366 A 19811211 | JP 5162081 A 19810406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> JP 57004966 A 19820111 | JP 5162181 A 19810406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> JP 57051830 B 19821104 | JP 5162081 A 19810406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> JP 57051831 B 19821104 | JP 5162181 A 19810406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> NL 181655 B 19870504 | NL 7304828 A 19730406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> NL 181655 C 19871001 | NL 7304828 A 19730406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> NL 7304828 A 19731009 | NL 7304828 A 19730406 GB 1580772 A 19720406 |
| <input type="checkbox"/> US 3970689 A 19760720 | US 34762473 A 19730404 GB 1580772 A 19720406 |

24 Publications found.

Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date;
information on the right

covers the corresponding application and priority data for each publication.

Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of
MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights
herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express
permission of the owner.

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 23 16 456 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 23 16 456.9-42
㉑ Anmeldetag: 3. 4. 73
㉒ Offenlegungstag: 11. 10. 73
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 12. 83

⑤ Int. Cl. 3:
C 07 C 149/18
C 07 C 149/14
A 23 L 1/234
A 23 L 1/235
A 61 K 7/46

DE 23 16 456 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
06.04.72 GB 15807-72

⑦③ Patentinhaber:
P.F.W. (Nederland) B.V., Amersfoort, NL; Douwe
Egberts Koninklijke
Tabaksfabriek-Koffiebranderijen-Theehandel N.V.,
3532 Utrecht, NL

⑦④ Vertreter:
Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦⑤ Erfinder:
Stoffelsma, Jan, Hoevelaken, NL; Pijpker, Jacob,
Bilthoven, NL

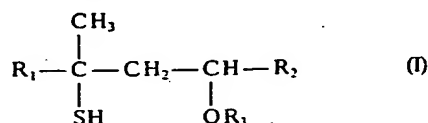
⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
J. Med. Chem., 14, 1971, 868 ff;
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1971, 676 ff;

⑤④ Mercaptoalkohole und -ester, deren Herstellung und Verwendung

DE 23 16 456 C 2

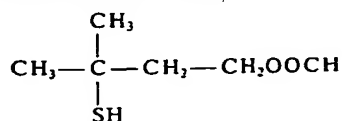
Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel



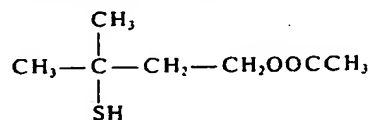
worin R_1 einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und R_3 Wasserstoff, Formyl oder Acetyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß dann, wenn R_1 Methyl und R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R_3 kein Wasserstoff ist.

2. Verbindung der Formel



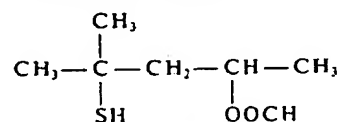
(3-Mercapto-3-methylbutyl-formiat)

3. Verbindung der Formel



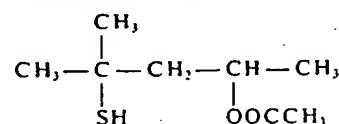
(3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat)

4. Verbindung der Formel



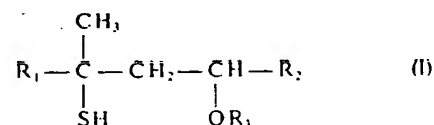
(4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-formiat)

5. Verbindung der Formel



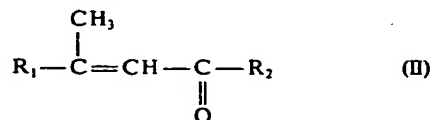
(4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-acetat)

6. Verfahren zur Herstellung von Mercaptoalkoholen bzw. Mercaptoalkylestern der Formel

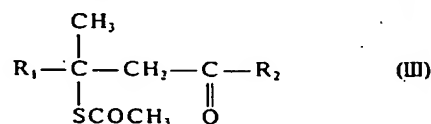


worin R_1 , R_2 und R_3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man jeweils in an sich

bekannter Weise an Verbindungen der Formel



worin R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, Thioessigsäure addiert, die erhaltenen β -Acetylthiocarbonylverbindungen der Formel



mit Natriumborhydrid zu Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Acetyl bedeutet reduziert, diese Acetate gewünschtenfalls mit einem Überschuß eines niedrigsiedenden Alkohols, der eine katalytische Menge an trockenem Chlorwasserstoff enthält, in Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Wasserstoff bedeutet, umwandelt, bzw. die Mercaptoalkohole mit Formylacetat oder mit einem Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid in die Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Formyl bedeutet, umsetzt.

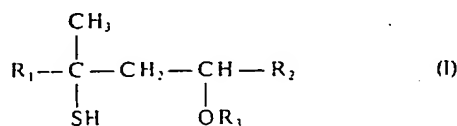
7. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 angegebenen Formel (I) für Parfümierungs- und Aromatisierungszwecke.

Die Erfindung bezieht sich auf Mercaptoalkohole und deren Formiate und Acetate, die Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen nach den vorstehenden Patentansprüchen. Die Verbindungen weisen bedeutsame Geruchs- und Geschmackseigenschaften auf und eignen sich daher für die Herstellung, Modifikation und Verstärkung der verschiedenartigsten Aroma- und Parfümkompositionen.

3-Mercapto-3-methylbutanol und 4-Mercapto-4-methylpentan-2-ol sind aus J. Med. Chem., 14 (1971), S. 868 ff., insbesondere S. 872, bzw. aus J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971), S. 676 ff., insbesondere S. 683, bereits bekannt. Auf spezielle Geruchs- und Geschmackseigenschaften dieser bekannten Mercaptoalkohole wird in diesen beiden Literaturstellen jedoch nicht hingewiesen, auch ist die Verwendung derartiger Verbindungen in Aroma- und Parfümkompositionen darin nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es, Verbindungen mit besonders vorteilhaften Geruchs- und Geschmackseigenschaften zu finden, die sich für die Verwendung in Aroma- und Parfümkompositionen eignen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit den erfindungsgemäßen Mercaptoalkoholen und -estern der Formel



worin R_1 einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und R_3 Wasserstoff, Formyl oder Acetyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß dann, wenn R_1 Methyl und R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R_3 kein Wasserstoff ist.

R_1 steht für eine gerade oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl und n-Heptyl.

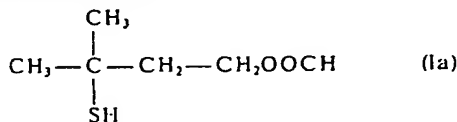
Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen in hohen Konzentrationen einen sehr durchdringenden Geruch auf. In verdünnter Form und unter passend gewählten Bedingungen entwickeln sie sehr angenehme und wichtige Geruchs- und Aromanuancen. So können sie beispielsweise abhängig von der Verdünnung in Gegenwart anderer organoleptisch aktiver Verbindungen fruchtige, grüne, gebrannte, geröstete oder getoastete, geräucherte und fleisch- und gemüseartige Geruchs- und Aromanuancen entwickeln, oder aber diese Nuancen verstärken. Die induzierten Nuancen haben einen äußerst natürlichen Charakter.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Parfümkompositionen oder in parfümierten Produkten, z. B. in Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wachsen und Zahnpasten, verwendet werden. Sie eignen sich auch als aromatisierende Verbindungen bei der Herstellung von Nahrungsmitteln oder von Speisearomen, Getränken, Tierfutter, pharmazeutischen Produkten und Tabakprodukten. Sie können als solche oder zusammen mit anderen aromatisierenden Verbindungen zum Modifizieren, Verbessern oder Verstärken des Aromas von Nahrungsmitteln, wie z. B. Früchten, Gemüse, Fleischarten, Getreide und anderen natürlichen Aromen verwendet werden. Der Anwendungsbereich ist sehr breit. Sie können beispielsweise in Beerenaromen und in Kompositionen, die schwarze Johannisbeerenknospen-Nuancen und Nuancen vom Buccutypus erfordern, sowie in Aromen mit Nuancen vom gerösteten Typ verwendet werden.

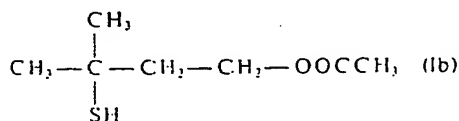
Der hier verwendete Ausdruck »Nahrungsmittel« umfaßt auch Produkte wie Schokolade, Kaffee und Tee. Tatsächlich sind die erfindungsgemäßen Verbindungen für die Verwendung in Kaffee und Kaffeeprodukten von besonderer Bedeutung.

Je nach Geruch- oder Aromatypus, der erzeugt, modifiziert, verbessert oder verstärkt werden soll, und je nach der individuellen Stärke ergeben die erfindungsgemäßen Verbindungen die gewünschten Effekte innerhalb des sehr breiten Konzentrationsbereiches von 10^{-12} bis 10^{-2} g pro g Fertigprodukt.

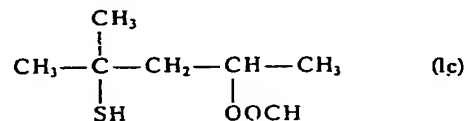
Obgleich praktisch alle durch die vorgenannte Formel (I) dargestellten Verbindungen die obenerwähnten Eigenschaften aufweisen, sind die nachstehend angegebenen Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) besonders bevorzugt:



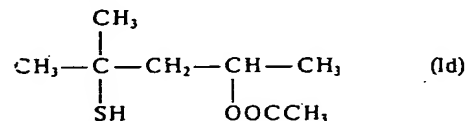
3-Mercapto-3-methylbutyl-formiat



3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat



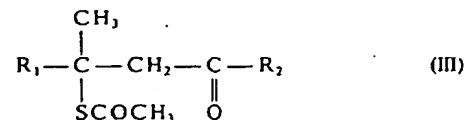
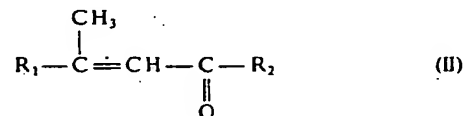
4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-formiat



4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-acetat

Die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Id) können organoleptisch umschrieben werden als mild grünlich, zwiebelartig, schwefelig, schweißartig. Es sind große Schwellenwertunterschiede festzustellen (ab 0,01 bis herab zu nur 0,000001 ppm [Teile pro Million Teile] gekostet/gerochen in wäßriger Lösung bei 70 °C).

Die erfindungsgemäßen Mercaptoalkohole und -ester der Formel (I) werden erfindungsgemäß in an sich bekannter Weise hergestellt. Bei ihrer Herstellung geht man von den monoolefinischen Aldehyden und Ketonen der nachstehend angegebenen Formel (II) aus. Durch Addition von Thioessigsäure entstehen die β -Acetylthiocarbonylverbindungen der nachstehend angegebenen Formel (III):



Die Addition von Thioessigsäure kann mit oder ohne Verwendung eines Katalysators und bei mäßigen Temperaturen durchgeführt werden. Die β -Acetylthioaldehyde und -ketone werden zu einer Natriumborhydridlösung zugegeben, wobei Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Acetyl bedeutet, entstehen. Durch Behandlung dieser Acetate mit einem Überschuß eines niedrigsiedenden Alkohols, der eine katalytische Menge an trockenem Chlorwasserstoff enthält, entstehen die Mercaptoalkohole der Formel (I), worin R_1 Wasserstoff bedeutet. Diese können mit Formylacetat oder mit einem Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid zu den Formiaten der Formel (I), worin R_2 Formyl bedeutet, verestert werden.

Formylacetat und Gemische aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid können nach W. Stevens und A. van Es, Rec. Trav. Chim., 83, 863, 1287 (1964), leicht hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von
3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat (Ib)

a) Herstellung von 3-Acetylthio-3-methylbutanal

Zu 38 g 3-Methylbut-2-enal wurden langsam unter Rühren 35 g Thioessigsäure zugegeben. Die Reaktion wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, während die Temperatur zwischen 26 und 32°C gehalten wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck destilliert, wobei man 63 g (87%) 3-Acetylthio-3-methylbutanal erhielt. Siedepunkt (Kp) 54 bis 55°C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4810$.

b) Herstellung von
3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat

In 50 ml Methanol wurden 32 g 3-Acetylthio-3-methylbutanal gelöst. Durch einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 3,5 g NaBH₄ und 0,3 g NaOCH₃ in 50 ml Methanol zugetropft und unter Rühren wurde die Temperatur der Reaktionsmischung durch Kühlen mit Eiswasser zwischen 20 und 25°C gehalten. Nachdem die NaBH₄-Lösung zugegeben worden war, wurde die Mischung eine Stunde lang gerührt, worauf ein gleiches Volumen Wasser unter Rühren zugegeben und die Mischung zweimal mit n-Pentan extrahiert wurde. Der Pentanextrakt wurde mit einer wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen der getrockneten Lösung wurde der Rückstand destilliert, wobei man 25 g (77%) 3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat erhielt, Kp 39–40°C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4616$. Fruchtlige, schwefelige, etwas zwiebelartige Note, schweißartig.

Beispiel 2

Herstellung von
3-Mercapto-3-methylbutyl-formiat (Ia)

Eine Mischung von 21,5 g Essigsäureanhydrid und 10,8 g Ameisensäure wurde 1,5 Stunden lang auf 45°C erhitzt. Nach dem Kühlen wurde 1,7 g Pyridin zugegeben und anschließend wurden unter Rühren 19,5 g 3-Mercapto-3-methylbutylalkohol innerhalb von 5 Minuten zugegeben.

Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg langsam auf 45°C. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktionsmischung 4 Stunden lang bei 45°C gehalten und danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. Sie wurde in Äther gelöst, fünfmal mit 3%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung gewaschen und schließlich mit einer Natriumchloridlösung bis zur Neutralität gewaschen. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Nach der Destillation des Rückstandes erhielt man 21,5 g (90%) 3-Mercapto-3-methylbutylformiat, Kp 30 bis 31°C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4610$. Sehr kräftige, schwefelige Rösnote, wenig fruchtig.

Das als Ausgangsverbindung verwendete 3-Mercapto-3-methylbutanol kann hergestellt werden nach dem in J. Med. Chem., 14 (1971), S. 868 bis 872, beschriebenen Verfahren (d.h. durch Reduktion von 3-Mercapto-3-methylbuttersäure mit LiAlH₄ zu dem entsprechenden Alkohol) oder durch Hydrolyse von 3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat mit HCl auf die nachstehend beschriebene Weise:

Es wurden 38 g 3-Mercapto-3-methylbutyl-acetat in

200 ml Methanol, das 1% trockenen Chlorwasserstoff enthält, gelöst. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Das Methanol und das Methylacetat wurden bei Zimmertemperatur/16 mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde in Diäthyläther gelöst, bis zur Neutralität gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach der Destillation des Rückstandes erhielt man 26 g (93%) 3-Mercapto-3-methylbutanol, Kp 45 bis 46°C/2 mbar, $n_D^{20} = 1,4792$.

Beispiel 3

Herstellung von
4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-acetat (Id)

17 g 4-Acetylthio-4-methylpentan-2-on (hergestellt nach R. Brown, W. E. Jones und A. R. Pinder, J. Chem. Soc., 1951, Seite 2123) wurden in 25 ml Methanol gelöst. Durch einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 1,945 g NaBH₄ und 0,1 g NaOCH₃ in 25 ml Methanol zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung durch gelegentliches Kühlen mit Eiswasser zwischen 10 und 25°C gehalten wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Reaktionsmischung mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zweimal mit n-Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde mit einer wäßrigen Natriumchloridlösung bis zur Neutralität gewaschen und eingedampft. Nach der Destillation des Rückstandes erhielt man 19 g (52,5%) 4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-acetat, Kp 37 bis 39°C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4530$. Fruchtlige (z. B. grapefrühtartige) schwefelige Note, einigermaßen teerartig, schweißartig.

Beispiel 4

Herstellung von
4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-formiat (Ic)

Eine Mischung von 12,3 g Essigsäureanhydrid und 6,2 g Ameisensäure wurde eine Stunde lang auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurden 1 g Pyridin und anschließend unter Rühren innerhalb von 10 Minuten 15 g 4-Mercapto-4-methylpentan-2-ol zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg langsam auf 28°C. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Mischung in Diäthyläther gelöst, 5mal mit 3%iger wäßriger NaHCO₃-Lösung gewaschen und danach mit wäßriger NaCl-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Destillation des Rückstandes erhielt man 10,5 g (50%) 4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-formiat, Kp 30 bis 32°C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4564$; fruchtiges Aroma, schwefelig, etwas buccuartig.

Das als Ausgangsverbindung verwendete 4-Mercapto-4-methylpentan-2-ol nach dem in J.A.C.S., 93 (1971), S. 676 bis 684, beschriebenen Verfahren hergestellt werden aus Mesityloxid und Thioessigsäure und anschließend Reduktion mit LiAlH₄ zu 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanol. Es kann aber auch hergestellt werden durch Hydrolyse von 4-Mercapto-4-methyl-2-pentyl-acetat mit HCl auf die nachstehend beschriebene Weise:

32 g 4-Mercapto-4-methylpent-2-yl-acetat wurden in 200 ml Methanol, das 1% trockenen Chlorwasserstoff enthält, gelöst. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Reaktionsmischung mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Das Lösungsmittel und das Methylacetat wurden bei Zimmertemperatur/16 mbar abdestil-

liert. Der Rückstand wurde in Diäthyläther gelöst, bis zur Neutralität gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Destillation des Rückstandes erhielt man 14 g (57,6%) 4-Mercapto-4-methylpentan-2-ol, Kp 32° C/1,33 mbar, $n_D^{20} = 1,4724$.

Beispiel 5

Herstellung von 3-Mercapto-3-methyloct-1-yl-acetat

a) Herstellung von 3-Acetylthio-3-methyloctanal

Zu einer Mischung von 98 g 3-Methyloct-2-enal und 25 mg Benzoylperoxid wurden unter Rühren und gelegentlichem Kühlen 64 g frisch destillierte Thioessigsäure zugegeben. Nach 5-stündigem Sieden unter Rückfluß wurde die Mischung unter vermindertem Druck durch eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei man 62,5 g (41,3%) 3-Acetylthio-3-methyloctanal, Kp 100 bis 112° C/0,67 mbar, erhielt.

b) Herstellung von 3-Mercapto-3-methyloct-1-yl-acetat

Eine Lösung von 6 g Natriumborhydrid und 1 g Natriummethylat in 150 ml Methanol wurde unter Rühren zu einer Lösung von 65 g Acetylthioaldehyd in 150 ml Methanol zugegeben, während die Temperatur durch Kühlen zwischen 20 und 25° C gehalten wurde. Nach weiterem 3-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten lang auf 60° C erhitzt. Anschließend wurde das Methanol unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 100 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte Wasserschicht wurde dann zweimal mit 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden mit Wasser gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter vermindertem Druck durch eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei man 20 g (30,4%) 3-Mercapto-3-methyloct-1-yl-acetat erhielt, Kp 92 bis 94° C/0,4 mbar, $n_D^{20} = 1,4634$; fruchtiges Aroma, schwefelig, etwas grünartig.

Anwendungsbeispiel I

Durch Mischen der nachstehend angegebenen Komponenten wurden zwei Kompositionen A und B hergestellt.

| Komponenten | A | B |
|--|--------|--------|
| Schwarzer Johannisbeeren-extrakt, konzentriert (g) | 500 | 500 |
| Schwarzer Johannisbeeren-knospenextrakt (g) | 493,97 | 493,96 |
| »lie de vin«-Öl (g) | 1 | 1 |
| Kassia-Öl (g) | 0,01 | 0,01 |
| »Petitgrain«-Öl (g) | 0,02 | 0,02 |
| Vanille-Extrakt (g) | 5 | 5 |
| 3-Mercapto-3-methylbutanol (g) | — | 0,01 |

Jede der beiden vorgenannten Kompositionen wurde in einer Konzentration von 1 g/l in einer 10%igen Zuckerlösung gelöst, die pro Liter 1,5 g Zitronensäure enthielt. Die dabei erhaltenen Lösungen wurden von einer Geschmackstestgruppe miteinander verglichen. Die Geschmackstestgruppe bevorzugte die Lösung der Komposition B, weil diese am deutlichsten den charakteristischen Geschmack und das charakteristische Aroma von schwarzen Johannisbeeren hatte.

Anwendungsbeispiel II

Durch Mischen der nachstehend angegebenen Komponenten wurden zwei weitere Kompositionen C und D hergestellt.

| Komponenten | A | B |
|--------------------------------------|-----|------|
| Konzentrierter Kaffee-Extrakt (g) | 500 | 500 |
| Frischer wäßriger Kaffee-Extrakt (g) | 300 | 300 |
| Kaffeedestillat (g) | 200 | 200 |
| 3-Mercapto-3-methylbutylacetat (g) | — | 0,01 |

Jede der beiden vorgenannten Kompositionen wurde in einer Konzentration von 1 g/l in einer 10%igen Zuckerlösung gelöst. Die dabei erhaltenen Lösungen wurden von einer Geschmackstestgruppe miteinander verglichen. Die Geschmackstestgruppe bevorzugte die Lösung der Komposition D, weil diese am deutlichsten den charakteristischen Kaffeegeschmack und das charakteristische Kaffeearoma hatte.